

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2002-148821(P2002-148821A)	Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 148821 (P2002 - 148821A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年5月22日(2002. 5. 22)	Heisei 14 year May 22 day (2002.5 . 22)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年5月22日(2002. 5. 22)	Heisei 14 year May 22 day (2002.5 . 22)
(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
レジスト表面処理剤組成物及びパターン形成方法	resist surface treatment agent composition and pattern formation method
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
G03F 7/38 511	G03F 7/38 511
7/004 504	7/004504
7/075 511	7/075511
【FI】	[FI]
G03F 7/38 511	G03F 7/38 511
7/004 504	7/004504
7/075 511	7/075511
【請求項の数】	[Number of Claims]
5	5
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
15	15
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
2H0252H096	2 H0252H096
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
2H025 AA04 AB16 AD01 CB32 CB41 CC04 FA12 2H096 AA25 BA01 BA09 FA01 FA05 GA08 GA11 JA03	2 H025 AA04 AB16 AD01 CB32 CB41 CC04 FA12 2H096 AA25 BA 01 BA 09 FA01 FA05 GA08 GA11 JA03
【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested

(21)【出願番号】

特願2000-346448(P2000-346448)

(22)【出願日】

平成12年11月14日(2000. 11. 14)

(71)【出願人】

【識別番号】

000002060

【氏名又は名称】

信越化学工業株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)【出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

(71)【出願人】

【識別番号】

000002200

【氏名又は名称】

セントラル硝子株式会社

【住所又は居所】

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)【発明者】

【氏名】

畠山 潤

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信
越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

渡辺 淳

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 346448 (P2000 - 346448)

(22) [Application Date]

2000 November 14 days (2000.11 . 14)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002060

[Name]

Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064)

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005821

[Name]

Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

[Address]

Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002200

[Name]

Central Glass Co. Ltd. (DB 69-054-4317)

[Address]

Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 525 No. 3

(72) [Inventor]

[Name]

Hatakeyama Jun

[Address]

Inside of Niigata Prefecture Nakakubiki-gun Kubikimura
Oaza Nishifukushima 28 - 1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.
(DB 69-057-0064) Synthetic Technology Research
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Watanabe Atsushi

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信
越化学工業株式会社合成技術研究所内

[Address]

Inside of Niigata Prefecture Nakakubiki-gun Kubikimura
Oaza Nishifukushima 28 - 1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.
(DB 69-057-0064) Synthetic Technology Research
Laboratory

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

原田 裕次

Harada Yuji

【住所又は居所】

[Address]

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信
越化学工業株式会社合成技術研究所内

Inside of Niigata Prefecture Nakakubiki-gun Kubikimura
Oaza Nishifukushima 28 - 1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.
(DB 69-057-0064) Synthetic Technology Research
Laboratory

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

河合 義夫

Kawai Yoshio

【住所又は居所】

[Address]

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信
越化学工業株式会社合成技術研究所内

Inside of Niigata Prefecture Nakakubiki-gun Kubikimura
Oaza Nishifukushima 28 - 1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.
(DB 69-057-0064) Synthetic Technology Research
Laboratory

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

笹子 勝

Sasako victory

【住所又は居所】

[Address]

大阪府高槻市幸町1番1号

Osaka Prefecture Takatsuki City Saiwai-cho 1-1

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

遠藤 政孝

Endo Masataka

【住所又は居所】

[Address]

大阪府高槻市幸町1番1号

Osaka Prefecture Takatsuki City Saiwai-cho 1-1

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

岸村 真治

Kishimura Shinji

【住所又は居所】

[Address]

大阪府高槻市幸町1番1号

Osaka Prefecture Takatsuki City Saiwai-cho 1-1

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

大谷 充孝

【住所又は居所】

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル
硝子株式会社化学研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

宮澤 寛

【住所又は居所】

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル
硝子株式会社化学研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

堤 憲太郎

【住所又は居所】

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル
硝子株式会社化学研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

前田 一彦

【住所又は居所】

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セン
ラル硝子株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】

100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】

小島 隆司 (外2名)

(57)【要約】

【解決手段】

基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマ
ーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形
成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクス
ポジュールベークし、次いで現像を行うに際し、
ポストエクスポジュールベーク後、現像前にプリ
ウエット処理するために用いるレジスト表面処理
剤組成物であって、25℃における表面張力が

Otani Mitsutaka

[Address]

Inside of Saitama Prefecture Kawagoe City Imafuku Nakadai
280 5 Central Glass Co. Ltd. Chemical Research Laboratory
(DB 70-627-7688)

(72) [Inventor]

[Name]

Miyazawa sense

[Address]

Inside of Saitama Prefecture Kawagoe City Imafuku Nakadai
280 5 Central Glass Co. Ltd. Chemical Research Laboratory
(DB 70-627-7688)

(72) [Inventor]

[Name]

Tsutsumi Kentaro

[Address]

Inside of Saitama Prefecture Kawagoe City Imafuku Nakadai
280 5 Central Glass Co. Ltd. Chemical Research Laboratory
(DB 70-627-7688)

(72) [Inventor]

[Name]

Maeda Kazuhiko

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kandanishikicho
3-7-1 Central Glass Co. Ltd. (DB 69-054-4317)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100079304

[Patent Attorney]

[Name]

Kojima, Takashi (2 others)

(57) [Abstract]

[Means to Solve the Problems]

Coating fabric doing resist material which includes fluorine
atom or the silicon atom in base polymer in substrate, with
resist surface treatment agent composition which is used in
order it forms resist film, after that exposes said resist film,
post exposure bake does, you develop next at time of, after
post exposure bake and before developing the pre wet process
to do, 25 * surface tension in being 25 dyne/cm or less , 25 *

25dyne/cm 以下であり、25°Cにおける pH が 7 以下である水溶液からなることを特徴とするレジスト表面処理剤組成物。

【効果】

本発明によれば、フッ素原子や珪素原子を含むベースポリマーを用いたレジスト膜の現像液に対する濡れ性を良好にすることができ、現像不良による欠陥のないレジストパターンを形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクスポージャーベークし、次いで現像を行うに際し、ポストエクスポージャーベーク後、現像前にプリウエット処理するために用いるレジスト表面処理剤組成物であって、25°Cにおける表面張力が 25dyne/cm 以下であり、25°Cにおける pH が 7 以下である水溶液からなることを特徴とするレジスト表面処理剤組成物。

【請求項 4】

基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクスポージャーベークし、次いで請求項 1、2 又は 3 記載のレジスト表面処理剤組成物で処理した後、現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

フッ素系界面活性剤を含む請求項 1 記載のレジスト表面処理剤組成物。

【請求項 3】

フッ素系界面活性剤が、下記一般式(1)~(18)で示されるものから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 2 記載のレジスト表面処理剤組成物。

【化 1】

resist surface treatment agent composition. which consists of aqueous solution where pH in is 7 or less and densely makes feature

[Effect(s)]

According to this invention, wettability for developer of resist film which uses base polymer which includes fluorine atom and silicon atom is made satisfactory, it is possible densely, it can form resist pattern which does not have defect with development deficiency.

[Claim(s)]

[Claim 1]

Coating fabric doing resist material which includes fluorine atom or the silicon atom in base polymer in substrate, with resist surface treatment agent composition which is used in order it forms resist film, after that exposes said resist film, post exposure bake does, you develop next at time of, after post exposure bake and before developing the pre wet process to do, 25 * surface tension in being 25 dyne/cm or less, 25 * resist surface treatment agent composition. which consists of aqueous solution where pH in is 7 or less and densely makes feature

[Claim 4]

Coating fabric doing resist material which includes fluorine atom or the silicon atom in base polymer in substrate, it forms resist film, after that exposes said resist film, post exposure bake does, after treating with resist surface treatment agent composition which is stated next in Claim 1, 2 or 3, it develops and pattern formation method densely of making feature.

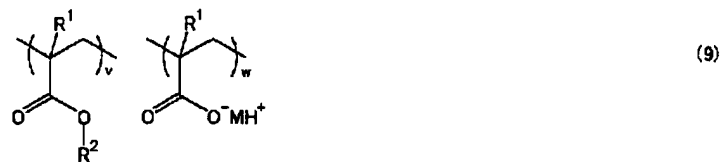
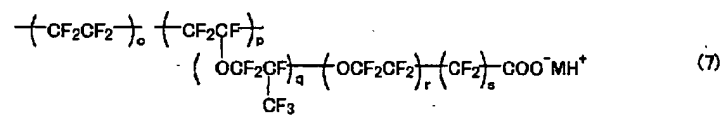
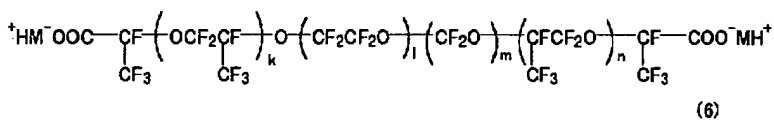
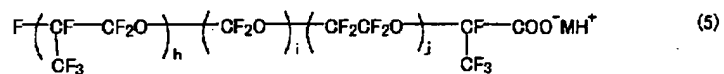
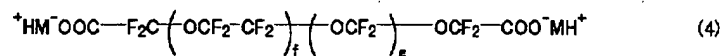
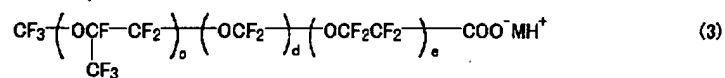
[Claim 2]

resist surface treatment agent composition. which is stated in Claim 1 which includes fluorine-based surfactant

[Claim 3]

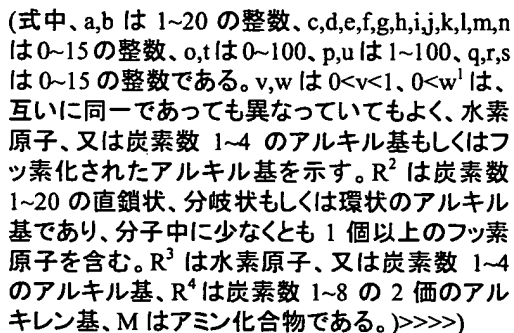
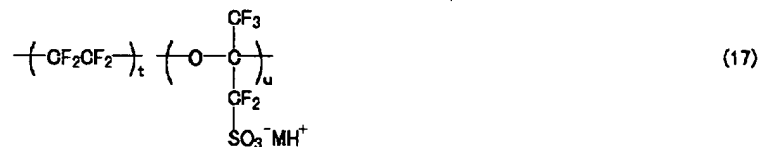
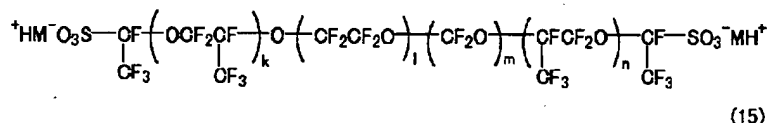
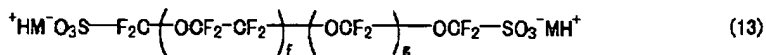
fluorine-based surfactant, below-mentioned General Formula (1) - resist surface treatment agent composition. which is stated in Claim 2 which is a one, two or more kinds which is chosen from those which are shown with (18)

[Chemical Formula 1]



【化 2】

[Chemical Formula 2]



(In Formula, as for a,b as for integer, c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m,n of 1 - 20 as for the integer, o,t of 0 - 15 0 - 100, as for p,u 1 - 100, as for q,r,s it is a integer 0 - 15. v,w is 0 <v<1, 0<w<1 may be, being mutually same, differing, alkyl group or the alkyl group which fluorination of hydrogen atom, or carbon number 1~4 is done shows. R² with straight chain, branched or cyclic alkyl group of carbon number 1~20, includes fluorine atom of at least one in molecule. As for R³ as for alkyl group, R⁴ of hydrogen atom, or carbon number 1~4 as for the alkylene group, M of divalent of carbon number 1~8 it is a amine compound.) >>>>)

[Claim 5]

露光波長が180nm以下のF₂、Kr₂、Ar₂エキシマレーザー光又は1~20nmの軟X線である請求項4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したパターン形成方法、特にフッ素原子や珪素原子を含んで撥水性の高いポリマーを用いたレジスト材料における現像液の濡れ性がよく、現像後のパターン欠陥発生がないパターン形成方法及びこのパターン形成方法に用いる表面処理剤組成物に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。

微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。

特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18 μ mルールのデバイスの量産も可能となってきた。

レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

[0003]

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13 μ m以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。

pattern formation method of stating in Claim 4 where exposure wavelength is F₂, Kr₂, Ar₂excimer laser light of 180 nm or less or soft x-ray of 1 - 20 nm.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention, pattern formation method of being suited for microfabrication technology. Especially, including fluorine atom and silicon atom, it regards surface treatment agent composition which is used for pattern formation method and this pattern formation method where wettability of developer in resist material which uses polymer where water repellency is high is good, is not a pattern defect occurrence after developing.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

Attendant upon trend to high integration and speed-up of LSI, narrowing of the pattern rule is advanced quickly.

You can list to background where narrowing progresses quickly, the performance improvement, trend to short wavelengths of NA increase, resist of projection lens.

Especially, trend to short wavelengths to KrF (248 nm) brings large reform from the i-line (365 nm), also mass production of device of 0.18 μ m rule has become possible.

Vis-a-vis resolution increase, increasing sensitivity of resist, chemically amplifying positive resist material (In Japan Examined Patent Publication Hei 2- 27660 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 63- 27829 disclosure etc statement) which designates acid as catalyst being something which possesses the feature which is superior, especially mainstream became resist material in deep ultraviolet light lithography.

[0003]

resist material for KrF excimer laser starts being used generally in 0.3 micron process, by 0.25 micron rule passes, presently application to mass production trend of 0.18 micron rule, furthermore also examination of 0.15 micron rule has started, spirit of the narrowing accelerates more and more.

From KrF trend to short wavelengths of wavelength to ArF (193 nm) designates the narrowing of design rule as 0.13 μ m or less, it is expected densely, but because it has absorption where resin of novolak and the poly vinyl phenol type which are used until recently is very strong in 193 nm vicinity, you cannot use as base resin for resist.

透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平 9-73173 号、特開平 10-10739 号、特開平 9-230595 号公報、WO97/33198)。

更に $0.10\ \mu\text{m}$ 以下の微細化が期待できる $F_2(157\text{nm})$ に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。

これに対し、透過率の向上に対してフッ素原子やシロキサン結合を持つポリマーが比較的透過率が高く、本出願人は、先に F_2 エキシマレーザー用レジスト材料として、様々なフッ素や珪素を含むポリマーを提案した(特願平 11-11447 号、特願平 11-238793 号、特願平 11-243101 号、特願平 11-253929 号、特願平 11-276844 号、特願平 11-291558 号、特願平 11-256220 号、特願 2000-37396 号、特願 2000-40190 号、特願 2000-40193 号、特願 2000-127513 号、特願 2000-38309 号)。

【0004】

しかしながら、フッ素やシロキサンは撥水性の高い材料でもあり、アルカリ水の現像液をはじくという問題が表面化した。

即ち、現像液に対する接触角が高いため、ウエハー全面に現像液が盛られない、あるいは現像液の浸透が悪いためにスペース部分が所々抜けられない現像欠陥が発生した。

特に、フッ素ポリマーの表面張力は低く、パドル現像においてウエハー全面に現像液が濡れないだけでなく、ひどい場合では玉のように弾いた現像液がウエハーから転げ落ちてしまう現象が観察された。

【0005】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、撥水性の高いフッ素や珪素を持つベースポリマーを含んだレジストにおいても現像液の濡れ性が良好で、現像後の欠陥発生等がないパターン形成方法及び表面処理剤組成物を提供することを目的とする。

For guaranteeing transparency and necessary dry etching resistance, resin of cycloaliphatic type of acrylic and cycloolefin type was examined (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-7 31 73 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-10739 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-230595 disclosure, WO 97/3 31 98).

Furthermore guaranty of transparency becomes more and more difficult in regard to $F_2(157\text{ nm})$ which can expect narrowing of $0.10\ \mu\text{m}$ or less, with acrylic light is not transmitted completely, those which have carbonyl bond regarding cycloolefin system have strong absorption, understood densely.

polymer which has fluorine atom and siloxane bond vis-a-vis this, vis-a-vis improvement of transmittance transmittance was high relatively, this applicant includes various fluorine and silicon proposed polymer as the resist material for F_2 excimer laser first, (Japan Patent Application Hei 1 1- 11447 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 238793 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 24 31 01 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 253929 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 276844 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 291558 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 256220 number, Japan Patent Application 2000-37396 number, Japan Patent Application 2000-40190 number, Japan Patent Application 2000-40193 number, Japan Patent Application 2000-127513 number and Japan Patent Application 2000-38309 number).

【0004】

But, fluorine and siloxane it is a material where water repellency is high, problem that converted to surface repels developer of alkali water.

Namely, because contact angle for developer is high, developer does not pile up to wafer entire surface, or development defect where space portion does not come out there and there because permeation of developer is bad occurred.

Especially, with when surface tension of fluorine polymer is low, in puddle development in wafer entire surface developer not only not getting wet, is terrible like the ball developer which is repelled revolution 17 phenomena which falls was observed from wafer.

【0005】

As for this invention, being something which can be made in order to improve above-mentioned situation, wettability of developer being satisfactory regarding resist which includes base polymer which has fluorine and silicon where water repellency is high, it offers pattern formation method and surface treatment agent composition which is not defect

提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト膜を露光、ポストエクスポージャーバーク(PEB)した後、現像する前に表面張力が25dyne/cm以下(25°C)で、pHが7以下(25°C)の水溶液で処理するプリウエット処理を行うことが有効で、これによりフォトレジストを用いたフォトリソグラフィにおいて、フッ素や珪素を含んで撥水性の高いポリマーを含んだレジスト膜の現像液の濡れ性を向上させ、現像後のパターン欠陥の発生がないレジストパターンを形成することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】

従って、本発明は、下記レジスト表面処理剤組成物(プリウエット剤)及びパターン形成方法を提供する。

【0008】

請求項 1:基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクスポージャーバークし、次いで現像を行うに際し、ポストエクスポージャーバーク後、現像前にプリウエット処理するために用いるレジスト表面処理剤組成物であって、25°Cにおける表面張力が25dyne/cm以下であり、25°CにおけるpHが7以下である水溶液からなることを特徴とするレジスト表面処理剤組成物。

【0009】

請求項 2:フッ素系界面活性剤を含む請求項 1記載のレジスト表面処理剤組成物。

【0010】

請求項 3:フッ素系界面活性剤が、下記一般式(1)~(18)で示されるものから選ばれる1種又は2種以上である請求項 2記載のレジスト表面処理剤組成物。

【0011】

【化 3】

occurrence etc after developingdensely it makes objective.

【0006】

[Means for Solving the Problems and Embodiment of Invention]

As for this inventor, in order to achieve above-mentioned objective, asfor result of doing diligent investigation , to expose resist film which includes fluorine atom or silicon atom in base polymer, post exposure bake after (PEB), beforedeveloping, surface tension being 25 dyne/cm or less (25 *), pre wet process which pH treats with aqueous solution of 7 or less (25 *) is done, effective densely being,in photolithography which because of this uses photoresist, Including fluorine and silicon, wettability of developer of resist film which includes polymer where water repellency is high improving, it canform resist pattern which does not have occurrence of pattern defect afterdeveloping densely knowledge to do, forming this invention it reached thepoint of.

【0007】

Therefore, this invention below-mentioned resist surface treatment agent composition (pre wet agent) and offers pattern formation method.

【0008】

Coating fabric doing resist material which includes fluorine atom or the silicon atom in base polymer in Claim 1: substrate, with resist surface treatment agent composition which is used in orderit forms resist film, after that exposes said resist film, post exposure bake does, youdevelop next at time of, after post exposure bake and before developing the pre wet process to do, 25 * surface tension in being 25 dyne/cm or less , 25 * resist surface treatment agent composition. which consists of aqueous solution where pH in is 7 or less and densely makes feature

【0009】

resist surface treatment agent composition. which is stated in Claim 1 which includes Claim 2: fluorine-based surfactant

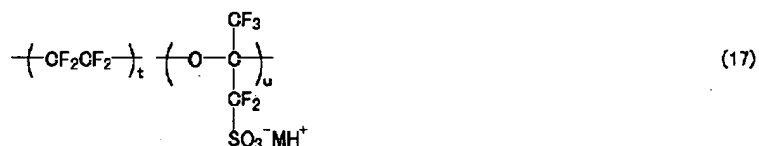
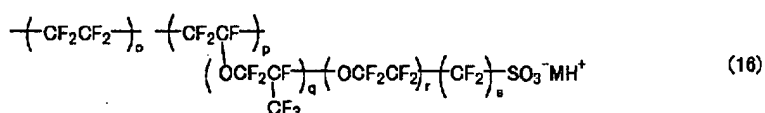
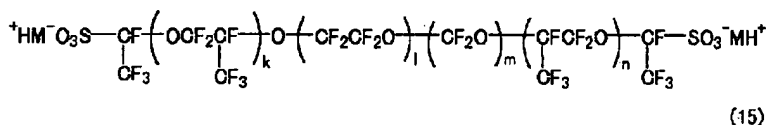
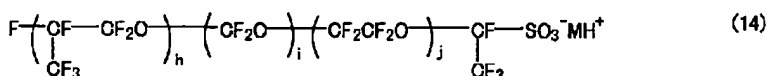
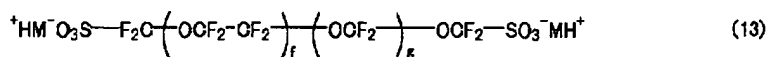
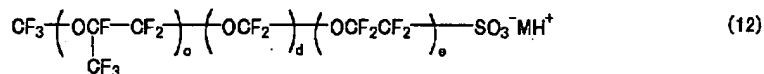
【0010】

Claim 3: fluorine-based surfactant, below-mentioned General Formula (1) - resist surface treatment agent composition. which is stated in Claim 2 which is a one, two or more kinds which is chosen from those which are shownwith (18)

【0011】

[Chemical Formula 3]

Page 11 Paterra Instant MT Machine Translation



(式中、a,b は 1~20 の整数、c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m,n は 0~15 の整数、o,t は 0~100、p,u は 1~100、q,r,s は 0~15 の整数である。v,w は $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1~4 のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基を示す。R² は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、分子中に少なくとも 1 個以上のフッ素原子を含む。R³ は水素原子、又は炭素数 1~4 のアルキル基、R⁴ は炭素数 1~8 の 2 価のアルキレン基、M はアミン化合物である。)>>>>)

【0013】

(In Formula, as for a,b as for integer, c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m,n of 1 - 20 as for the integer, o,t of 0 - 15 0 - 100, as for p,u 1 - 100, as for q,r,s it is a integer 0 - 15. v,w is $0 < v < 1$, $0 < w < 1$ may be, being mutually same, differing, alkyl group or the alkyl group which fluorination of hydrogen atom, or carbon number 1~4 is done shows. R² with straight chain, branched or cyclic alkyl group of carbon number 1~20, includes fluorine atom of at least one in molecule. As for R³ as for alkyl group, R⁴ of hydrogen atom, or carbon number 1~4 as for the alkylene group, M of divalent of carbon number 1~8 it is a amine compound.)>>>>)

【0013】

請求項 4: 基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクスポージャーベークし、次いで請求項 1、2 又は 3 記載のレジスト表面処理剤組成物で処理した後、現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【0014】

請求項 5: 露光波長が 180nm 以下の F_2 、 Kr_2 、 Ar_2 エキシマレーザー光又は 1~20nm の軟 X 線である請求項 4 記載のパターン形成方法。

【0015】

本発明においては、このようにフッ素原子又は珪素原子を含むベースポリマーを用いたレジスト膜に対し、現像前にレジスト表面を親水性化するプリウエット処理を施すもので、これは現像前のレジスト表面に水溶性化合物をスピコートやスプレーなどの方法で処理して親水化する方法である。

この場合、現像前に純水でプリウエットを行うことによって現像液の濡れ性を上げることは、フッ素系ポリマーや珪素系ポリマーの場合、撥水性が非常に高いために純水処理では殆ど効果がない。

即ち、現像液の濡れ性を上げるために、現像前にレジスト表面を親水化処理するのが効果的である。

まんべんなく親水化するためには表面張力の低い水溶液で表面を濡らすことが効果的である。

ベースポリマーにフッ素を含んでいる場合、かなり表面の撥水性が高く表面張力が低いため、レジスト表面の処理剤の表面張力を 25dyne/cm 以下に下げないと十分な濡れ性を発揮することができない。

この場合、水の表面張力を下げるためにはフッ素系界面活性剤が効果的である。

更には、このプリウエット法においては水溶液の pH を 7 以下の酸性にしておかなければプリウエットによってレジストが現像されてしまう。

本来の現像前に現像が進行してしまうと、現像後の線幅制御や感度の安定性に問題が生じる可能性があるものである。

【0016】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

Coating fabric doing resist material which includes fluorine atom or the silicon atom in base polymer in Claim 4: substrate, it forms resist film, after that exposes said resist film, post exposure bake does, after treating with resist surface treatment agent composition which is stated next in Claim 1, 2 or 3, it develops and pattern formation method densely of making feature.

【0014】

pattern formation method of stating in Claim 4 where Claim 5: exposure wavelength is F_2 、 Kr_2 、 Ar_2 excimer laser light of 180 nm or less or soft x-ray of 1 - 20 nm.

【0015】

Regarding to this invention, this way before developing being something which administers pre wet process which making hydrophilic it does resist surface vis-a-vis resist film which uses base polymer which includes fluorine atom or silicon atom, this in resist surface before developing treating water-soluble compound with spin coating and spray or other method, is method which hydrophilicization is done.

In this case, before developing as for increasing wettability of the developer by fact that pre wet is done with pure water, in case of fluoropolymer and silicon polymer, water repellency in pure water treatment almost is not an effect because of extremely high.

Namely, in order to increase wettability of developer, what hydrophilic treatment it does resist surface is effective before developing.

In order to be even hydrophilicization to do, surface is soaked with the aqueous solution where surface tension is low it is a effective densely.

When fluorine is included in base polymer, because water repellency of the surface to be quite high surface tension is low, unless surface tension of treatment agent of resist surface is lowered to 25 dyne/cm or less, sufficient wettability is shown is not possible densely.

In this case, in order to lower surface tension of water, fluorine-based surfactant is effective.

Furthermore, if pH of aqueous solution is not designated as acidic of 7 or less regarding this pre wet method, resist is developed with the pre wet.

Before original developing when development advances, it is something which is possibility which problem occurs in stability of linewidth control and sensitivity after developing.

【0016】

Furthermore you explain in detail below, concerning this invention.

本発明のレジスト表面処理剤組成物(プリウエット剤)は、基板にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後該レジスト膜を露光、ポストエクスポージャーベーク(PEB)し、次いで現像を行うに際し、ポストエクスポージャーベーク後、現像前にプリウエット処理するために用いるもので、25°Cにおける表面張力が 25dyne/cm 以下、好ましくは 24dyne/cm 以下、更に好ましくは 12~23dyne/cm である。

また、25°Cにおける pH が 7 以下、好ましくは 1~7、より好ましくは 1~6、更に好ましくは 2~5 である。

【0017】

ここで、上述したように、レジスト表面をまんべんなく親水化するためには表面張力を 25dyne/cm 以下にする必要があるが、プリウエット剤の表面張力を 25dyne/cm 以下に下げたためにはフッ素系界面活性剤を添加することが効果的である。

この場合、界面活性剤の親水性基としては、アニオン型、カチオン型、ノニオン型、ベタイン型に分けられる。

プリウエット液の特性として、レジスト表面とミキシングしないこと、表面を溶解しないことが必要である。

従って、レジストに添加されているノニオン型、塩基性基を含んでいるカチオン型、ベタイン型は望ましくない。

アニオン型においてもアルカリ金属を含んでいるものはデバイス作成時の金属汚染につながるもので好ましくない。

従って、カルボン酸あるいはスルホン酸のアミン塩が最も好ましい親水性基である。

このようなフッ素系界面活性剤としては、カルボン酸又はスルホン酸とアミン化合物をカウンターアニオンとして含むアニオン型パーフルオロ化合物であることがよく、下記式(1)~(18)で示されるものが好適である。

【0018】

【化 5】

surface tension where resist surface treatment agent composition (pre wet agent) of this invention coating fabric doing the resist material which includes fluorine atom or silicon atom in base polymer in substrate, forms resist film, after that exposes said resist film, post exposure bake (PEB) does, being something which is used in order pre wet process to do after post exposure bake and before developing you develop next at time of, 25 * in 25 dyne/cm or less, preferably 24 dyne/cm or less, furthermore is preferably 12~23 dyne/cm.

In addition, 25 * pH in 7 or less, preferably 1~7, more preferably 1~6, furthermore is preferably 2~5.

【0017】

Here, above-mentioned way, in order to be even hydrophilicization to do the resist surface, it is necessary to designate surface tension as 25 dyne/cm or less, but in order to lower surface tension of pre wet agent to 25 dyne/cm or less, fluorine-based surfactant is added is effective densely.

In this case, it is divided into anionic type, cationic type, nonionic type, betaine type as hydrophilic group of detergent.

As characteristic of pre wet liquid, resist surface and mixing it does not do, the surface is not melted is necessary densely.

Therefore, cationic type, betaine type which includes nonionic type, basic group which is added to the resist is not desirable.

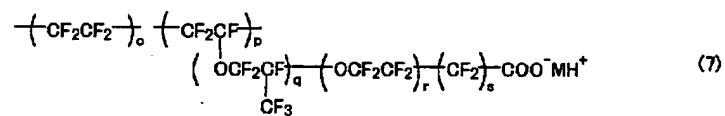
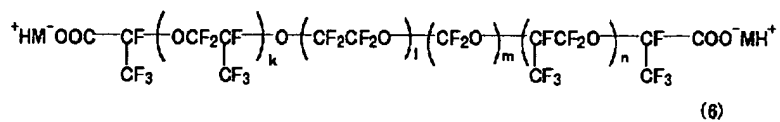
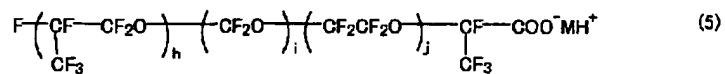
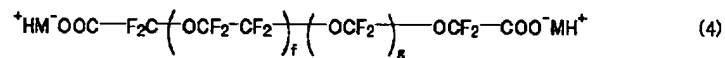
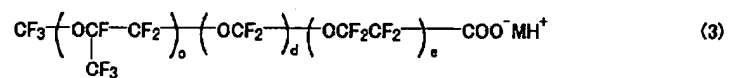
Because those which include alkali metal regarding anionic type are connected to metal contamination at time of device compilation it is not desirable.

Therefore, it is a hydrophilic group where amine salt of carboxylic acid or sulfonic acid is most desirable.

As this kind of fluorine-based surfactant, it is an anionic type perfluoro compound which includes carboxylic acid or the sulfonic acid and amine compound as counter anion, it is densely good, the below-mentioned Formula (1) - those which are shown with (18) ideal.

【0018】

[Chemical Formula 5]

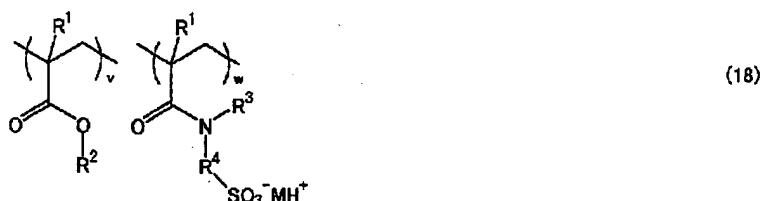
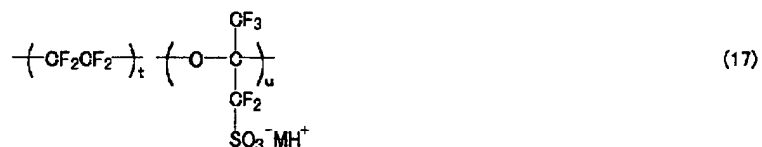
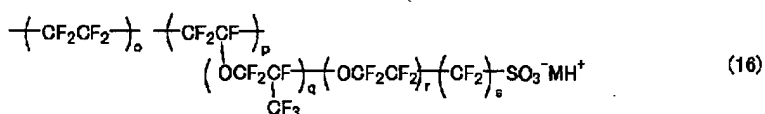
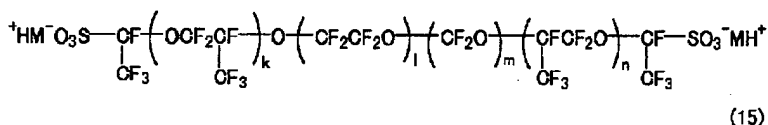
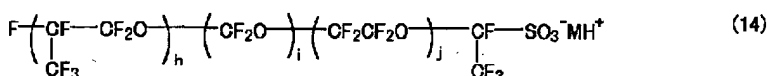
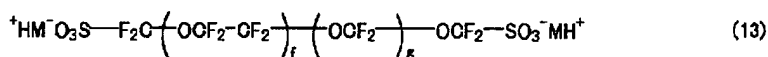
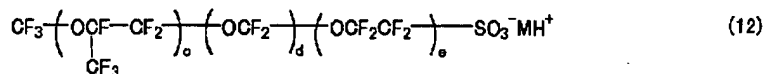


[0019]

[0019]

[化 6]

[Chemical Formula 6]



(式中、a,b は 1~20 の整数、c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m,n は 0~15 の整数、o,t は 0~100、p,u は 1~100、q,r,s は 0~15 の整数である。v,w は $0 < v < 1$ 、 $0 < w^1 < 1$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1~4 のアルキル基もしくはフッ素化されたアルキル基を示す。R² は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、分子中に少なくとも 1 個以上のフッ素原子を含む。R³ は水素原子、又は炭素数 1~4 のアルキル基、R⁴ は炭素数 1~8 の 2 価のアルキレン基、M はアミン化合物である。) >>>>>>

【0020】

(In Formula, as for a,b as for integer, c,d,e,f,g,h,i,j,k,l,m,n of 1 - 20 as for the integer, o,t of 0 - 15 0 - 100, as for p,u 1 - 100, as for q,r,s it is a integer 0 - 15. v,w is 0 <v<1, 0<w<1 may be, being mutually same, differing, alkyl group or the alkyl group which fluorination of hydrogen atom, or carbon number 1~4 is done shows. R² with straight chain, branched or cyclic alkyl group of carbon number 1~20, includes fluorine atom of at least one in molecule. As for R³ as for alkyl group, R⁴ of hydrogen atom, or carbon number 1~4 as for the alkylene group, M of divalent of carbon number 1~8 it is a amine compound.) >>>>)

[0020]

ここで、 R^1 及び R^3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等であり、フッ素化されたアルキル基としては、これらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたもの、例えばジフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基等が挙げられる。

また、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

R^4 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

【0021】

また、M のアミン化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0022】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三

Here, as alkyl group of R^1 and R^3 , in methyl group, ethyl group, propyl group, *n*-butyl group, isobutyl group, *t*-butyl basis etc, those where one part or all of hydrogen atom of these alkyl group is substituted with fluorine atom as alkyl group which fluorination is done. for example difluoromethyl group, 2, 2- difluoro ethyl group, 2,2, 2- trifluoroethyl basis, you can list 3, 3 and 3 -trifluoropropyl group, 2,2,3, 3- tetrafluoropropyl group, 2,2,3,3, 3- pentafluoropropyl group etc.

In addition, you can list methyl group, ethyl group, propyl group, *n*-butyl group, isobutyl group, *t*-butyl basis and pentyl group, cyclopentyl group, hexyl group, cyclohexyl group, octyl group, decyl group etc as the alkyl group of R^2 .

As alkylene group of R^4 , you can list methylene group, ethylene group, propylene group, trimethylene group, tetramethylene group etc.

【0021】

In addition, you can list nitrogen-containing compound, alcoholic nitrogen-containing compound, amide derivative, imide derivative etc which, possesses nitrogen-containing compound, hydroxyphenyl group which possesses nitrogen-containing compound, hydroxyl group which possesses nitrogen-containing compound, sulfonyl group which possesses aliphatic amines, mixed amines, aromatic amines, heterocycle amines, carboxyl of primary, secondary, tertiary as amine compound of M, but it can use for ideal especially aliphatic amine.

【0022】

Concretely, ammonia, methylamine, ethylamine, *n*-propyl amine, isopropyl amine, *n*-butylamine, isobutyl amine, *s*-butyl amine and *t*-butylamine, pentyl amine, *t*-amyl amine, cyclopentyl amine, hexyl amine, cyclohexylamine, heptyl amine, octylamine, nonyl amine, decyl amine, dodecyl amine, cetyl amine, methylene diamine, ethylenediamine, tetraethylene pentamine etc to be illustrated as aliphatic amines of primary, dimethyl amine, diethylamine, di-*n*-propyl amine, diisopropyl amine, di-*n*-butylamine, diisobutyl amine, di-*s*-butyl amine, di pentyl amine, dicyclo pentyl amine, di hexyl amine, dicyclohexyl amine, di heptyl amine, dioctyl amine and dinonyl amine, di decyl amine, di dodecyl amine, di cetyl amine, *N,N*-dimethyl methylene diamine, *N,N*-dimethyl ethylenediamine, *N,N*-dimethyl tetraethylene pentamine etc to be illustrated as aliphatic amines of secondary, as the aliphatic amines of tertiary, trimethyl amine, triethylamine, tri-*n*-propyl amine, tri isopropyl amine, tri-*n*-butylamine, triisobutyl amine, tri-*s*-butyl amine, tri pentyl amine, tricyclo pentyl amine,

級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン、トリエチレンジアミン(DABCO)等が例示される。

【0023】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、

アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、

ジフェニル(p-トリアル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブ

trihexyl amine, tricyclo hexyl amine, tri heptyl amine, trioctyl amine and tri nonyl amine, tridecyl amine, tridodecyl amine, tri cetyl amine, N,N, N'';, N'';-tetramethyl methylene diamine, N,N, N'';, N'';-tetramethyl ethylenediamine, N,N, N'';, N'';-tetramethyl tetraethylene pentamine, triethylene diamine (DABCO) etc are illustrated.

【0023】

In addition, for example dimethyl ethylamine, methylethyl propyl amine, benzylamine, phenethylamine, benzyl dimethyl amine etc is illustrated as mixed amines.

As embodiment of aromatic amines and heterocycle amines,

aniline derivative (for example aniline, N- methylaniline, N- ethyl aniline, N- propyl aniline, N, N- dimethyl aniline, 2- methylaniline, 3- methylaniline, 4- methylaniline, ethyl aniline, propyl aniline, trimethyl aniline, 2- nitroaniline, 3- nitroaniline, 4- nitroaniline, 2, 4- dinitroaniline, 2,6-dinitroaniline, 3,5-dinitroaniline, N, N- dimethyl toluidine etc),

biphenyl (p- tolyl) amine, methyl diphenylamine, triphenyl amine, phenylenediamine, naphthyl amine, diamino naphthalene, pyrrole derivative (for example pyrrole, 2H-pyrrole, 1- methyl pyrrole, 2, 4- dimethyl pyrrole, 2,5-dimethyl pyrrole, N- methyl pyrrole etc), oxazole derivative (for example oxazole, isoxazole etc), thiazole derivative (for example thiazole, isothiazole etc), imidazole derivative (for example imidazole, 4- methyl imidazole, 4- methyl -2- phenyl imidazole etc), the pyrazole derivative, furazan derivative, pyrroline derivative (for example pyrroline, 2- methyl -1- pyrroline etc), pyrrolidine derivative (for example pyrrolidine, N- methyl pyrrolidine, pyrrolidinon, N- methyl pyrrolidone etc), imidazoline derivative, imidazolidine derivative, pyridine derivative (for example pyridine, methylpyridine, ethylpyridine, propyl pyridine, butyl pyridine, 4- (1-butyl pentyl) pyridine, dimethyl pyridine, trimethyl pyridine, triethyl pyridine and phenyl pyridine, 3- methyl -2- phenyl pyridine, 4- t- butyl pyridine, biphenyl pyridine, benzyl pyridine, methoxy pyridine, butoxy pyridine, dimethoxy pyridine, 1- methyl -2- pyridine, 4- pyrrolidinopyridine, 1- methyl-4- phenyl pyridine, 2- (1-ethyl propyl) pyridine,

トキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0024】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として 3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等

amino pyridine、dimethylamino pyridine etc), pyridazine derivative、pyrimidine derivative、pyrazine derivative、pyrazoline derivative、pyrazolidine derivative、piperidine derivative、piperazine derivative、morpholine derivative、indole derivative、isoindole derivative、1H-indazole derivative、indoline derivative、quinoline derivative (for example quinoline、3-quinoline carbonitrile etc), isoquinoline derivative、cinnoline derivative、quinazoline derivative、quinoxaline derivative、phthalazine derivative、purine derivative、pteridine derivative、carbazole derivative、phenanthridine derivative、acridine derivative、phenazine derivative、1,10-phenanthroline derivative、adenine derivative、adenosine derivative、guanine derivative、guanosine derivative、uracil derivative、uridine derivative etc is illustrated.

【0024】

Furthermore, for example amino benzoic acid、indole carboxylic acid、amino acid derivative (for example nicotinic acid、alanine、arginine、aspartic acid、glutamic acid、glycine、histidine、isoleucine、glycyl leucine、leucine、methionine、phenylalanine、threonine、lysine、3-amino pyrazine -2- carboxylic acid、methoxy alanine etc) etc is illustrated as nitrogen-containing compound which possesses carboxyl、3-pyridine sulfonic acid、p-toluenesulfonic acid pyridinium etc are illustrated as nitrogen-containing compound which possesses sulfonyl group、2-hydroxypyridine、amino cresol、2,4-quinoline diol、3-indole methanol hydrate、monoethanolamine、diethanolamine、triethanolamine、N-ethyl diethanolamine、N,N-diethyl ethanolamine、triisopropanolamine、2,2'-imino diethanol、2-aminoethanol、3-amino-1-propanol、4-amino-1-butanol、4-(2-hydroxyethyl) morpholine、2-(2-hydroxyethyl) pyridine、1-(2-hydroxyethyl) piperazine、1-piperazine、piperidine ethanol、1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine、1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone、3-piperidino-1,2-propanediol、3-pyrrolidino-1,2-propanediol、8-hydroxy quinuclidinol、3-tropanol、1-methyl-2-pyrrolidine ethanol、1-aziridine ethanol、N-(2-hydroxyethyl) phthalimide、N-(2-hydroxyethyl) iso nicotinamide etc is illustrated as nitrogen-containing compound、alcoholic nitrogen-containing compound which possesses nitrogen-containing compound、hydroxyphenyl group which possesses the hydroxyl group.

が例示される。

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

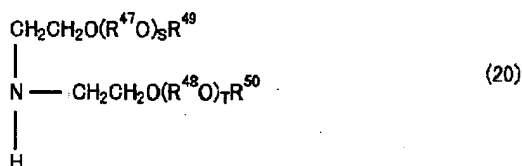
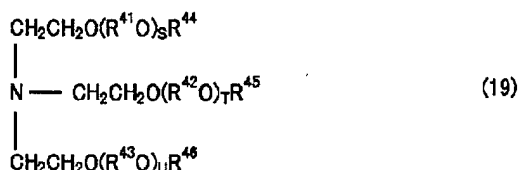
イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0025】

更に、下記一般式(19)及び(20)で示される塩基性化合物とすることもできる。

【0026】

【化 7】



(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子を含まない。)

【0027】

ここで、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0028】

As amide derivative, formamide, N- methyl formamide, N, N- dimethylformamide, acetamide, N- methyl acetamide, N, N- dimethylacetamide, propionamide, benzamide etc is illustrated.

As imide derivative, phthalimide, succinimide, maleimide etc is illustrated.

【0025】

Furthermore, below-mentioned General Formula (19) and it is possible also to make basic compound which is shown with (20).

【0026】

[Chemical Formula 7]

(In Formula, as for R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} becoming independent respectively, the alkylene group, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} of carbon number 1~20 of straight chain, branched chain or ring shows alkyl group or amino group of the hydrogen atom, carbon number 1~20, R^{44} and R^{45} 、 R^{45} and R^{46} 、 R^{44} and R^{46} and the R^{45} and R^{46} 、 R^{49} and R^{50} connecting respectively, may forming. S、T、U shows integer 0 - 20 respectively. However, at time of S、T、U=0, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} does not include the hydrogen atom.)

【0027】

Here, carbon number 1~20、preferably 1~10、furthermore with those of preferably 1~8, concretely, you can list methylene group, ethylene group, n- propylene group, isopropylene group, n- butylene group, isobutylene group, n- pentylene group, iso pentylene group, hexylene group, nonylene group, decylene-group, cyclopentylene group, cyclohexylene group etc as alkylene group of R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} .

【0028】

また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数 1~20、好ましくは 1~8、更に好ましくは 1~6 のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0029]

更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は 1~20、より好ましくは 1~8、更に好ましくは 1~6 であり、またこれらの環は炭素数 1~6、特に 1~4 のアルキル基が分岐していてもよい。

[0030]

S、T、U はそれぞれ 0~20 の整数であり、より好ましくは 1~10、更に好ましくは 1~8 の整数である。

[0031]

上記式(19)、(20)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス{2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル}アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6 等が挙げられる。

特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-(メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス{2-((2-メトキシエトキシ)メチル)エチル}アミン、1-アザ-15-クラウン-5 等が好ましい。

[0032]

In addition, carbon number 1~20, preferably 1~8, furthermore with those of preferably 1~6, these are good with whichever of straight chain, branched, cyclic as alkyl group of R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} .

Concretely, you can list methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, *n*-butyl group, isobutyl group, *t*-butyl basis and *n*-pentyl group, isopentyl group, hexyl group, nonyl group, decyl group, dodecyl group, tridecyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group etc.

[0029]

Furthermore, when R^{44} and R^{45} 、 R^{45} and R^{46} 、 R^{44} and R^{46} 、 R^{44} and R^{45} and R^{46} 、 R^{49} and R^{50} form ring, as for carbon number of that ring 1 - 20, more preferably 1~8, furthermore with preferably 1~6, in addition as for these rings carbon number 1~6, especially alkyl group 1 - 4 has been allowed to have diverged.

[0030]

S, T, U with integer 0 - 20, more preferably 1~10, furthermore is integer of the preferably 1~8 respectively.

[0031]

Concretely, you can list tris [2 - (methoxy methoxy) ethyl] amine, tris [2 - (methoxy ethoxy) ethyl] amine, tris amine, tris [2 - (2-methoxy ethoxy) ethyl] amine, tris [2 - (1-methoxy ethoxy) ethyl] amine, tris [2 - (1-ethoxy ethoxy) ethyl] amine, tris [2 - (1-ethoxy propoxy) ethyl] amine, tris amine, 4,7,13,16,21,24-hexa-oxa-1,10-diazabicyclo hexacosane, 4,7,13,18-tetra-oxa-1,10-diazabicyclo eicosane, 1,4,10,13-tetra-oxa-7,16-diazabicyclo octadecane, 1-aza-12-crown-4, 1-aza-15-crown-5, 1-aza-18-crown-6 etc above Formula (19), as compound of (20).

Especially tertiary amine and nitrogen-containing compound, alcoholic nitrogen-containing compound, amide derivative, imide derivative, tris [2 - (methoxy methoxy) ethyl] amine, tris [2 - (2-methoxy ethoxy) ethyl] amine, tris amine, 1-aza-15-crown-5 etc which possesses nitrogen-containing compound, hydroxyphenyl group which possesses aniline derivative, pyrrolidine derivative, pyridine derivative, quinoline derivative, amino acid derivative, hydroxyl group are desirable.

[0032]

ここで、本発明のプリウエット剤の pH 調整は、酸又はアルカリを添加することによって行ってもよいが、パーフルオロアルキルカルボン酸あるいはスルホン酸と、アミンの混合比率によって pH をコントロールすることができる。

パーフルオロアルキルカルボン酸あるいはスルホン酸に対するアミンの比率を高くすると、pH が高くなり塩基性が高くなる。

なお、塩基性が高すぎると、ウエット処理後のレジストの露光部が溶解し、現像前にレジストが溶解すると、現像時の溶解コントロールが困難になり、ウエハー内のパターン寸法のばらつき、感度の変化が起きる。

【0033】

一方、アミンの比率が少ないと pH が低くなり、酸性水溶液になる。

ウエット処理水溶液が酸性であればレジストの露光部が溶解することがなく、現像でのみ溶解が進行する。

しかしながら、アミン添加量が少なすぎるとフッ素系界面活性剤が水に不溶化する。

【0034】

本発明のプリウエット剤中のフッ素系界面活性剤の添加量は、25℃における表面張力が 25dyne/cm 以下となるように用いられればよいが、通常 0.0001~10 重量%、特に 0.001~5 重量%の濃度となるように使用される。

フッ素系界面活性剤量が少なすぎると濡れ性が不十分になる場合があり、多すぎるとレジスト表面を溶解しあるいはレジスト層とミキシングしてパターン形状が膜減りあるいは T-トップとなる場合がある。

【0035】

なお、プリウエット剤には、成膜性を向上させるために各種の水溶性ポリマー、即ちポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アミロース、デキストラン、セルロース、プルラン等をフッ素系界面活性剤 100 重量部に対して 0~1,000 重量部添加することは任意である。

【0036】

水溶性材料は、泡を発生し易く(Matthew et al., J. of Coating Technology, 27, Vol. 66, No. 83 March (1994)), マイクロバブルと呼ばれるミクロン単位の微細な泡がパターン欠陥を発生させるという報告がある(第 42 回応用物理学講演会

Here, it is possible to do pH adjustment of pre wet agent of this invention, by the fact that acid or alkali is added, but pH can be controlled with the mixing ratio of perfluoroalkyl carboxylic acid or sulfonic acid and amine.

When ratio of amine for perfluoroalkyl carboxylic acid or sulfonic acid is made high, pH becomes high and basic becomes high.

Furthermore, when basic is too high, exposed part of resist after wet process melts, before developing when resist melts, control of melting when developing becomes difficult, change of scatter, sensitivity of the pattern dimension inside wafer occurs.

【0033】

On one hand, when ratio of amine is little, pH becomes low, becomes acidic water solution.

If wet process aqueous solution is acidic, exposed part of resist melts densely not to be, with only development melting advances.

But, when amine addition quantity is too little, fluorine-based surfactant insolubilization does in the water.

【0034】

addition quantity of fluorine-based surfactant in pre wet agent of this invention, 25 * in order for surface tension in to become 25 dyne/cm or less, it should have used, but in order usually to become concentration of 0.0001 - 10 weight%, especially 0.001 - 5 weight%, it is used.

When fluorine-based surfactant quantity is too small, when there are times when the wettability becomes insufficient, are many it melts resist surface and or resist layer and mixing does and there are times when pattern becomes the film reduction or T-top.

【0035】

Furthermore, in pre wet agent, film forming behavior various water soluble polymer, namely polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, poly methacrylic acid, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide and amylose, dextran, cellulose, pullulan etc 0 - 1,000 parts by weight as for adding it is a option in order to improve vis-a-vis fluorine-based surfactant 100 parts by weight.

【0036】

water-soluble material generates bubble easily (Matthew et al., J. of coating technology, 27, Vol. 66, No. 83 March (1994)), there is report that the microscopic bubble of micron unit which is called microbubble generates the pattern defect, (42 nd Oyobutsuri (Applied Physics) study lecture meeting

29P-S-5、第 43 回応用物理学講演会
27P-2W-7、27P-2W-9)。

マイクロバブルを低減させるためには、消泡剤を添加する方法が一般的である。

一般的に水溶液用の消泡剤は大豆油、コーン油、オリーブ油、アマニ油、ヒマシ油、ラード油などの天然油脂類、アミルアルコール、オクチルアルコール、などの長鎖アルコール類、シリコーン樹脂類などが一般的に知られているが、これらのものは、水和性が低い、あるいは全く水和しない材料である。

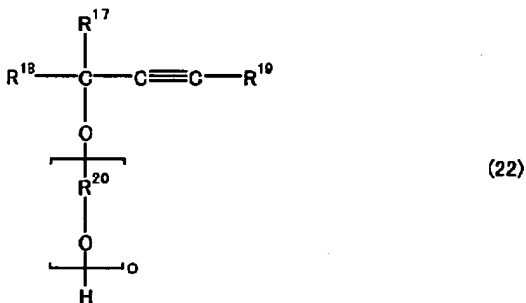
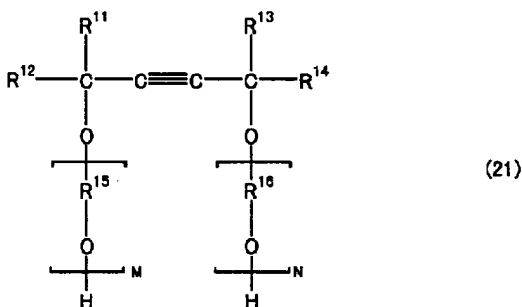
前記材料は、消泡性に優れるが、水溶性材料に添加して、スピンコーティングで成膜するときに、塗リムラが生じ、均一に成膜できない。

スピンコーティングにより均一に成膜するためには、水和性が高い消泡剤が必要である。

水和性の高い消泡剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、又は下記一般式(21)、(22)に挙げられるアセチレン系消泡剤を用いることができる。

【0037】

【化 8】



【0038】

29P-S-5、43rd Oyobutsuri (Applied Physics) study lecture meeting 27P-2W-7、27P-2W-9)。

In order to decrease microbubble, method which adds foam inhibitor is general.

As for foam inhibitor for aqueous solution soybean oil, corn oil, olive oil, linseed oil, castor oil, lard oil or other natural oils, amyl alcohol, octyl alcohol, or other long chain alcohols, silicone resins etc is known generally, but as for any these things, hydratable is low, or it is a material which hydration is not done completely.

Aforementioned material, it is superior in antibubble behavior, but adding to water-soluble material, when film formation doing with spin coating, it paints and the unevenness occurs, film formation is not possible in uniform.

In order film formation to do in uniform with spin coating, foam inhibitor where hydratable is high is necessary.

As foam inhibitor where hydratable is high, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, n-hexyl alcohol, ethylene glycol or other alcohols, or below-mentioned General Formula (21), acetylene foam inhibitor which is listed to (22) can be used.

【0037】

【Chemical Formula 8】

【0038】

ここで R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} はそれぞれ同一又は異種の水素原子あるいは炭素数 1~20 のアルキル基、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{20} は炭素数 1~10 のアルキレン基、M,N,O は 0~20 の整数である。

これら消泡剤の配合量は、プリウエット剤中の界面活性剤 100 重量部に対して 0~1,000 重量部が好ましい。

【0039】

本発明のパターン形成方法は、ウエハー等の基板上にフッ素原子又は珪素原子をベースポリマーに含むレジスト材料を塗布し、その後、露光、ポストエクスポージャーバーク(PEB)を行った後、上記プリウエット剤にてレジスト膜を処理する親水性処理を行い、現像するものである。

【0040】

ここで、レジスト材料としては、ポジ型でもネガ型でもよく、化学増幅型でも非化学増幅型でもよいが、化学増幅型、特に化学増幅ポジ型が好ましい。

レジスト材料の組成は、その種類等に応じた通常の組成とすることができるが、本発明においては、レジスト材料のベースポリマーとしてフッ素原子又は珪素原子を含むものを使用する。

【0041】

かかるベースポリマーとしては、WO 00/17712A、US4963471、特願平 11-11447 号、特願平 11-238793 号、特願平 11-243101 号、特願平 11-253929 号、特願平 11-276844 号、特願平 11-291558 号、特願平 11-256220 号、特願 2000-37396 号、特願 2000-40190 号、特願 2000-40193 号、特願 2000-127513 号、特願 2000-38309 号に記載されたものを使用することができ、ポリヒドロキシステレン単位、(メタ)アクリル単位、シクロオレフィン単位等の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、フッ素化されたアルキル基等のフッ素含有基で置換した単位を含む高分子化合物、 $RSiO_{3/2}$ 単位(R は有機基)あるいは該 R 基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子、フッ素化されたアルキル基等のフッ素含有基で置換された単位を含む高分子化合物などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

As for R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} as for hydrogen atom of respective same or different kind or alkyl group、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{20} of carbon number 1~20 as for alkylene group、M,N,O of carbon number 1~10 it is a integer 0 - 20 here.

As for blended amount of these foam inhibitor, 0 - 1,000 parts by weight are desirable vis-a-vis detergent 100 parts by weight in pre wet agent.

【0039】

It is something where resist material which includes fluorine atom or silicon atom in base polymer on wafer or other group board coating fabric it does pattern formation method of this invention, after that, after exposing and (PEB) post exposure bake, does the hydrophilic treatment which treats resist film with above-mentioned pre wet agent, develops.

【0040】

Here, with positive type and it is good with negative type as resist material, with chemically amplifying type and is good with non-chemically amplifying type, but chemically amplifying type, especially chemically amplifying positive type is desirable.

It can designate composition of resist material, as conventional composition which responds to kind etc, but regarding to this invention, you use those which include fluorine atom or silicon atom as base polymer of resist material.

【0041】

As this base polymer, uses those which are stated in WO 00/17712A、U.S. Patent 4963471、Japan Patent Application Hei 1 1- 11447 number, the Japan Patent Application Hei 1 1- 238793 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 24 31 01 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 253929 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 276844 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 291558 number, Japan Patent Application Hei 1 1- 256220 number, Japan Patent Application 2000-37396 number, Japan Patent Application 2000-40190 number, Japan Patent Application 2000-40193 number, Japan Patent Application 2000-127513 number and Japan Patent Application 2000-38309 number densely to be possible, fluorine atom, fluorination is done polymeric compound, $RSiO_{3/2}$ unit which includes unit which with the alkyl group or other fluorine-containing group which is substituted (As for R organic group) or one part or all of hydrogen atom of said R group polymeric compound etc which includes unit which with alkyl group or other fluorine-containing group which the fluorine atom, fluorination is done is substituted can list one part or all of polyhydroxystyrene unit, (meth) acrylic unit, cycloolefin

【0042】

なお、化学増幅ポジ型レジスト材料の場合、上記フッ素原子又は珪素原子を含む単位を有すると共に、酸不安定基を有し、露光前はアルカリ難溶又は不溶性であり、露光により酸発生剤から発生する酸によって酸不安定基が脱離してアルカリ可溶となる高分子化合物をベースポリマーとし、これに酸発生剤、塩基性化合物等を配合したものが使用される。

【0043】

また、本発明のレジスト材料には、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。

なお、その添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0044】

ここで、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。

例えばフロラド「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

好ましくは、フロラド「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0045】

本発明のパターン形成方法は、PEBまでの工程はレジスト材料の種類等に応じた常法にて行うことができるが、露光は波長が180nm以下のF₂、Kr₂、Ar₂エキシマレーザー光、1~20nmの軟X線で行うことが好ましい。

上記プリウエット剤によるプリウエット処理としては、特に制限されるものではないが、プリウエット剤(水溶液をスピンコート又はスプレーによる

unit or other hydrogen atom, but it is not something which is limited in this.

【0042】

Furthermore, in case of chemically amplifying positive resist material, as it possesses unit which includes above-mentioned fluorine atom or silicon atom, it possesses acid-labile group, before exposing with alkali poorly soluble or insolubility, acid-labile group the removal doing with acid which occurs from acid generator due to exposure it designates polymeric compound which becomes alkali soluble as base polymer, those which combine acid generator, basic compound etc to this are used.

【0043】

In addition, in resist material of this invention, coating property detergent which common use is done can be added in order to improve.

Furthermore, it can designate addition quantity, as quantity usually in range which does not obstruct effect of this invention.

【0044】

Here, you can list perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, fluorinated alkyl ester and perfluoroalkyl amine oxide, fluorine containing organosiloxane compound etc as the detergent.

for example Fluorad "FC-430", "FC-431" (Which Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Surftron "S-141", "S-145", "S-381", "S-383" (Which Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make), Unidyne "DS-401", "DS-403", "DS-451" (Which Daikin Industries Ltd. (DB 69-054-0356) make), Megafac "F-8151", "F-171", "F-172", "F-173", "F-177" (Which Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), "X-70-092", "X-70-093" (Which Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make) etc can be listed.

preferably, Fluorad "FC-430" (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), you can list "X-70-093" (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make).

【0045】

pattern formation method of this invention does step to PEB with conventional method which responds to kind etc of resist material, it is possible densely, but exposes wavelength with soft x-ray of F₂, Kr₂, Ar₂ excimer laser light, 1~20 nm of 180 nm or less, it is undesirable densely.

It is not something which especially is restricted as pre wet process, with above-mentioned pre wet agent. pre wet agent (aqueous solution scan coating fabric is done with spin

スキャン塗布し、親水性処理する方法が採用される。この場合、処理温度は室温でよく、処理時間は通常 0.1~60 秒、特に 0.5~30 秒である。)

[0046]

このように親水性処理した後、現像液ノズルから現像液を吐出し、現像を行うことができる。

この場合、現像液は、レジスト材料の種類等によって選択されるが、通常アルカリ現像液が使用され、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、あるいはコリンヒドロキシド 0.001~10 重量%水溶液が用いられるが、2.38 重量%水溶液が一般に用いられる。

界面活性剤が添加された現像液、あるいは界面活性剤が添加されていない現像液のどちらの現像液を用いることもできる。

なお、現像方法、条件等については常法を採用することができる。

[0047]

【発明の効果】

本発明によれば、フッ素原子や珪素原子を含むベースポリマーを用いたレジスト膜の現像液に対する濡れ性を良好にすることができ、現像不良による欠陥のないレジストパターンを形成することができる。

[0048]

【実施例】

以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

[0049]

【実施例】

下記に表される F1~F17 のフッ素化合物 1g、フッ素化合物のカルボン酸あるいはスルホン酸 1 モルに対して 0.7 モルのエタノールアミンを添加し、純水 200g に十分に溶解させ、0.1 μ m サイズのフィルターで濾過してプリウエット水溶液を作成した。

25°C の環境下において、pH メーターでプリウエット水溶液の pH 値を測定し、表面張力計で表面張力を測定した。

結果を表 1 に示す。

coating or spray method which hydrophilic treatment is done is adopted. In this case, treatment temperature may be room temperature, process time is usually 0.1 -60 second, especially 0.5 - 30 second.)

[0046]

This way hydrophilic treatment after doing, developer it discharges from the developer nozzle, develops it is possible densely.

In this case, developer is selected with kind etc of resist material, but to be usually used, especially tetramethyl ammonium hydroxide, or choline hydroxide 0.001~10 weight% aqueous solution it can use alkali development liquid, but it can use 2.38 weight% aqueous solution generally.

It is possible also to use both developer of developer where developer, or detergent where detergent is added is not added.

Furthermore, conventional method can be adopted concerning developing method, condition etc.

[0047]

[Effects of the Invention]

According to this invention, wettability for developer of resist film which uses base polymer which includes fluorine atom and silicon atom is made satisfactory, it is possible densely, it can form resist pattern which does not have defect with development deficiency.

[0048]

[Working Example(s)]

Below, showing Working Example and Comparative Example, you explain this invention concretely, but this invention is not something which is restricted to below-mentioned example.

[0049]

Adding ethanolamine of 0.7 mole vis-a-vis carboxylic acid or sulfonic acid 1 mole of the fluorine compound 1g, fluorine compound of F1~F17 which is displayed on description below melting in fully in pure water 200g, filtering with filter of 0.1 μ m size it drew up pre wet aqueous solution.

25 °C in under environment, pH value of pre wet aqueous solution was measured with the pH meter, surface tension was measured with surface tension analyzer.

Result is shown in Table 1.

【0050】

下記一般式に示すポリマー100重量部、酸発生剤2重量部、塩基性化合物としてトリブチルアミン0.1重量部を1000重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に十分に溶解させ、0.1 μ m サイズのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。

【0051】

8 インチウエハー上にブリュワーサイエンス社製反射防止膜(DUV-30)、55nm を作成し、その上に上記レジスト溶液をスピコートして、ホットプレート上で 100°C、90 秒間プリベークし、膜厚 200nm のレジスト膜を作成した。

ニコン社製 KrF エキシマレーザースキャナー(S203A、NA0.68)でレジスト基板を露光し、110°C、90 秒間ベーク(PEB)した後、上記プリウエット水溶液をレジスト膜上にディスペンスし、はじめに 300rpm で 3 秒間、その後 4000rpm で 5 秒間回転させて、レジスト表面を親水性処理した。

【0052】

次いで2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(界面活性剤無添加)で60秒間現像を行った。

この時の現像液のはじき状況を目視観察した。

また、現像後のレジストパターン形状(0.15 μ m ラインアンドスペースパターンの断面形状)をSEM観察した。

【0053】

[比較例]比較例として、実施例と同じレジスト膜を形成し、全くプリウエットをしないで現像した場合、C-1 に示す炭化水素系界面活性剤(スルホン酸1モルに対するエタノールアミンの添加量を0.7モルに調整)を含むプリウエット水溶液で処理、現像した場合、F-1、F-2のフッ素化合物を用いて、カルボン酸1モルに対するエタノールアミンの添加量を2モルにしたプリウエット水溶液で処理、現像した場合の結果を表2示す。

なお、プリウエット水溶液の作成、pH、表面張力の測定は実施例と同様である。

【0054】

【化9】

【0050】

Melting tributyl amine 0.1 weight section in fully in propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA) of 1000 parts by weight as polymer 100 parts by weight, acid generator 2 parts by weight, basic compound which is shown in below-mentioned General Formula, filtering with filter of 0.1 μ m size, it drew up resist solution.

【0051】

Brewer Science, Inc (DB 01-968-9330) supplied antireflective film (DUV-30), it drew up 55 nm on 8 inch wafer, spin coating did above-mentioned resist solution on that, 100 °, 90 second prebake did on hot plate, drew up resist film of film thickness 200 nm.

It exposed resist substrate with Nikon Corporation (DB 69-055-0868) supplied KrF excimer laser scanner (S203A, NA0.68), 110 °, 90 second bake after (PEB), dispensing it did above-mentioned pre wet aqueous solution on resist film, to beginning with 300 rpm 3 second, after that 5 second turned with 4000 rpm, hydrophilic treatment did resist surface.

【0052】

60 second developments were done next with tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution (detergent no addition) of 2.38 weight%.

beading circumstances of developer of this time visual observation were done.

In addition, resist pattern (0.15 cross section shape of μ m line and space pattern) after developing SEM observation was done.

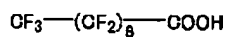
【0053】

As Comparative Example, same resist film as Working Example is formed, pre wet is not done completely and when you developed, when with pre wet aqueous solution which includes hydrocarbon detergent (You adjust addition quantity of ethanolamine for sulfonic acid 1 mole 0.7 mole) which is shown in C-1 it treated and developed, result when it treated and developed with pre wet aqueous solution which designates addition quantity of ethanolamine for carboxylic acid 1 mole making use of the fluorine compound of F-1, F-2, as 2 mole Table 2 is shown.

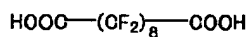
Furthermore, compilation of pre wet aqueous solution and measurement of pH, surface tension are similar to Working Example.

【0054】

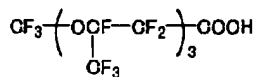
【Chemical Formula 9】



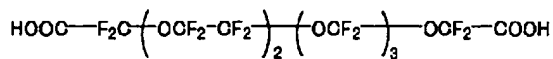
F-1



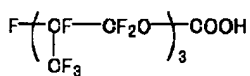
F-2



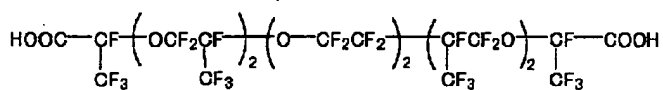
F-3



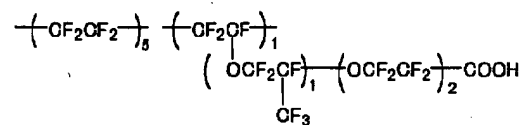
F-4



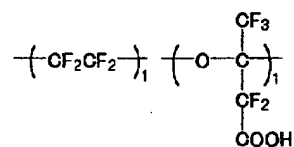
F-5



F-6



F-7



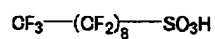
F-8

[0055]

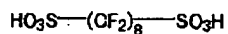
[0055]

[化 10]

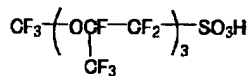
[Chemical Formula 10]



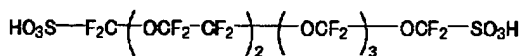
F-9



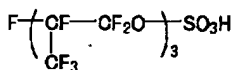
F-10



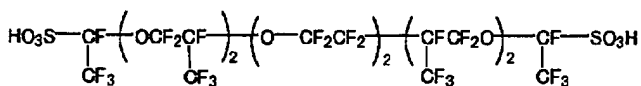
F-11



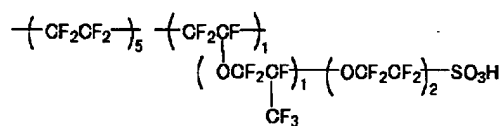
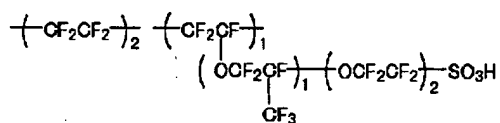
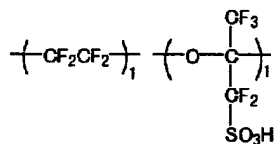
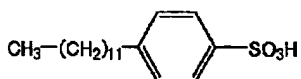
F-12



F-13



F-14

F-15
Mw100,000F-16
Mw100,000F-17
Mw800,000

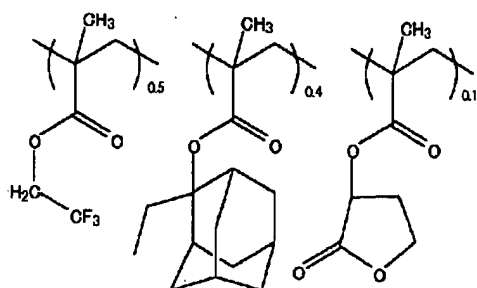
C-1

[0056]

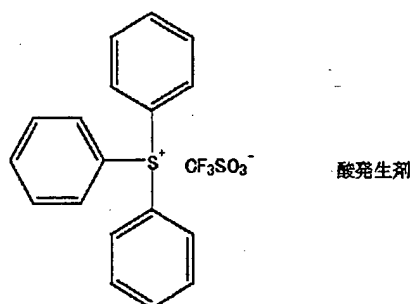
[0056]

[化 11]

[Chemical Formula 11]



ポリマー
Mw 11,000
Mw/Mn 1.85



【0057】

[0057]

【表 1】

[Table 1]

実施例	フッ素化合物	塩基性化合物	pH	表面張力 (dyne/cm)	パターン形状	現像液はじき
1	F-1	エタノールアミン	4	15	矩形	なし
2	F-2	エタノールアミン	4	20	矩形	なし
3	F-3	エタノールアミン	4	13	矩形	なし
4	F-4	エタノールアミン	5	18	矩形	なし
5	F-5	エタノールアミン	4	14	矩形	なし
6	F-6	エタノールアミン	4	21	矩形	なし
7	F-7	エタノールアミン	4	16	矩形	なし
8	F-8	エタノールアミン	4	18	矩形	なし
9	F-9	エタノールアミン	2	18	矩形	なし
10	F-10	エタノールアミン	3	22	矩形	なし
11	F-11	エタノールアミン	2	18	矩形	なし
12	F-12	エタノールアミン	2	21	矩形	なし
13	F-13	エタノールアミン	2	18	矩形	なし
14	F-14	エタノールアミン	2	19	矩形	なし
15	F-15	エタノールアミン	3	23	矩形	なし
16	F-16	エタノールアミン	3	22	矩形	なし
17	F-17	エタノールアミン	3	21	矩形	なし

【0058】

[0058]

【表 2】

[Table 2]

比較例	フッ素化合物	塩基性化合物	pH	表面張力 (dyne/cm)	パターン形状	現像液はじき
1	なし	なし	—	—	矩形	非常に激しい はじき有り
2	C-1	エタノールアミン	6	36	矩形	はじき有り
3	F-1	エタノールアミン	9	13	頭丸	なし
4	F-2	エタノールアミン	10	17	頭丸	なし

